

7-21-05

523,985

PCT/JP03/10111

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

08.08.03.

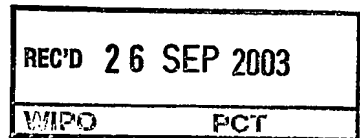
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月 2日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-289365  
[ST. 10/C]: [JP2002-289365]

出 願 人  
Applicant(s): イーメックス株式会社

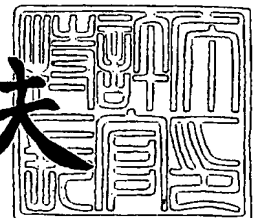


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P000617EM  
【提出日】 平成14年10月 2日  
【あて先】 特許庁長官 殿

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町 5 番 1 6 - 6 0 8 号 イーメックス  
株式会社内

【氏名】 座間 哲司

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町 5 番 1 6 - 6 0 8 号 イーメックス  
株式会社内

【氏名】 原 進

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町 5 番 1 6 - 6 0 8 号 イーメックス  
株式会社内

【氏名】 瀬和 信吾

## 【特許出願人】

【識別番号】 302014860

【氏名又は名称】 イーメックス株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100104581

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 伊章

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049456

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性高分子の製造方法、導電性高分子、導電性高分子成形品及び積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法。

【請求項 2】 前記導電性高分子が分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含む請求項 1 に記載の導電性高分子の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子。

【請求項 4】 請求項 1 の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品。

【請求項 5】 導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層が請求項 3 に記載の導電性高分子を含む積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率及び発生力が良好な導電性高分子の製造方法、導電性高分子、導電性高分子成形品及び積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリピロールなどの導電性高分子は、電気化学的な酸化還元によって伸縮あるいは変形する現象である電解伸縮を発現することが知られている。この導電性高分子の電解伸縮は、伸縮の際に押圧や引張り等の発生力が生じることから、マイクロマシン、人工筋肉などのアクチュエータ等の用途として応用が期待され、近

年注目されている。このような導電性高分子の製造方法としては、電解重合法により製造されるのが一般的である。電解重合方法としては、通常は、電解液中にピロール等のモノマー成分を加え、この電解液中に作用電極及び対向電極を設置して、両電極に電圧を印加することで導電性高分子を作用電極上に得る方法が行われる。

#### 【0003】

電解重合により得られた導電性高分子は、人工筋肉に用いられている導電性高分子として、1酸化還元サイクル当たりの伸張と発生力とについては、膜に形成されたポリピロールの伸縮率が1%であるときに3MPaの発生力が得られる程度であることが知られている。(例えば、非特許文献1)

#### 【0004】

##### 【非特許文献1】

シンセティックメタルズ(Synthetic Metals), 90 (1997) 93-100

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、導電性高分子をマイクロマシンや人工筋肉などのアクチュエータに用いる場合には、アクチュエータにより大きな変位運動をさせることが目的となるので、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を現状の1%程度から大きく改善する必要がある。しかし、アクチュエータの伸縮率と発生力との関係は、アクチュエータに対する荷重付加物を変位させるため力である発生力を大きくする場合にはアクチュエータの伸縮率が小さくなるという、反比例の関係にある。従って、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータについて、1酸化還元サイクルで得られる伸縮率を1%よりも大きくした場合には、発生力は3MPaよりも低下してしまい、伸縮率と発生力との両方のバランスの優れた導電性高分子を得ることは難しい。また、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータは、ドーパントにベンゼンスルホン酸ナトリウムやp-トルエンスルホン酸ナトリウムを用いたものが通常であり、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が3%を上回るものは得られていない。そのため、特に小さなサイズで大きな力を得ることが必要なマイクロ

マシンや埋め込み型の人工筋肉に使うためには、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータの伸縮率及び発生力では不十分であり、導電性高分子により得られたアクチュエータは、従来に比べて伸縮率がより大きく、且つ発生力がより大きいことが必要である。

#### 【0006】

本発明の目的は、伸縮率がより大きく、しかも発生力がより大きいことアクチュエータを提供することが可能な導電性高分子を提供することである。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、ドーパントとしてトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法を用いることにより、得られた導電性高分子が、従来の伸縮率である1%を大きく上回り、しかも従来より大きな発生力を得ることができることを見出し、本発明に至った。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明は、導電性高分子の製造方法であって、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法である。電解重合の際に、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用いることにより、電解重合により得られた導電性高分子の伸縮率がより大きく、しかも作用電極として金属電極を用いることにより得られた導電性高分子がより大きな発生力を発現する。従って、本発明の製造方法により

得られた導電性高分子をアクチュエータとして用いることにより、伸縮率と発生力とが従来に比べて大きいアクチュエータを得ることができる。

#### 【0009】

(ドーパント)

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、電解重合される有機化合物（例えば、ピロール）およびトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む。この電解液を用いて電解重合を行うことにより、電解伸縮において1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れた導電性高分子を得ることができる。上記電解重合により、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンが導電性高分子に取り込まれることになる。

#### 【0010】

前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、電解液中の含有量が特に限定されるものではないが、電解液中に0.1～30重量%含まれるのが好ましく、1～15重量%含まれるのがより好ましい。

#### 【0011】

トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ で表される化合物である。また、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の中心原子に複数のフッ素原子が結合をした構造を有している。中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンとしては、特に限定されるものではないが、テトラフルオロホウ酸イオン( $\text{BF}_4^-$ )、ヘキサフルオロリン酸イオン( $\text{PF}_6^-$ )、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン( $\text{SbF}_6^-$ )、及びヘキサフルオロヒ酸イオン( $\text{AsF}_6^-$ )を例示することができる。なかでも、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 及び $\text{PF}_6^-$ が人体等に対する安全性を考慮すると好ましく、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 及び $\text{BF}_4^-$ がより好ましい。前記の中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、1種類のアニオンを用いても良く、複数種のアニオンを同時に用いても良く、さらには、トリフルオロメタン

スルホン酸イオンと複数種の中心原子に対しフッ素原子を複数含むアニオンとを同時に用いても良い。

#### 【0012】

##### (金属電極)

本発明の導電性高分子の製造方法は、電解重合時に導電性高分子の重合が行われる作用電極として金属電極を用いる。電解重合において金属電極を用いることにより、ITOガラス電極やネサガラス電極等の非金属製の材料を主とする電極を用いた場合に比べて、得られた導電性高分子を用いたアクチュエータが大きな発生力を発現することができる。前記金属電極は、金属を主とする電極であれば特に限定されるものではなく、Pt、Ti、Ni、Ta等の元素について、これらの金属単体の電極や合金の電極を用いることができる。生成した導電性高分子の伸縮率、発生力が大きく、且つ電極を容易に入手できることからNi、Tiが特に好ましい。

#### 【0013】

##### (電解重合条件)

本発明の導電性高分子の製造方法において用いられる電解重合法は、導電性樹脂単量体の電解重合として、公知の電解重合方法を用いることが可能であり、定電位法、定電流法及び電気掃引法のいずれをも用いることができる。例えば、前記電解重合は、電流密度 $0.01 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度 $-70 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは電流密度 $0.1 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ の条件下で行うことができる。

#### 【0014】

##### (電解液の溶媒)

本発明の導電性高分子の電解重合法は、電解重合時の電解液に含まれる溶媒が特に限定されるものではないが、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が3%以上の導電性高分子を容易に得るために、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む以外に、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機



化合物及び／またはハロゲン化炭化水素を電解液の溶媒として含むことが好ましい。これらの溶媒を2種以上併用することもできる。更に望ましくは、前記電解液の溶媒がエステル基をもつ溶媒であることである。

#### 【0015】

前記有機化合物としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン（以上、エーテル結合を含む有機化合物）、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸-t-ブチル、1, 2-ジアセトキシエタン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル（以上、エステル結合を含む有機化合物）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート（以上、カーボネート結合を含む有機化合物）、エチレングリコール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール（以上、ヒドロキシル基を含む有機化合物）、ニトロメタン、ニトロベンゼン（以上、ニトロ基を含む有機化合物）、スルホラン、ジメチルスルホン（以上、スルホン基を含む有機化合物）、及びアセトニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル（以上、ニトリル基を含む有機化合物）を例示することができる。なお、ヒドロキシル基を含む有機化合物は、特に限定されるものではないが、多価アルコール及び炭素数4以上の1価アルコールであることが、伸縮率が良いために好ましい。なお、前記有機化合物は、前記の例示以外にも、分子中にエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち、2つ以上の結合あるいは官能基を任意の組合わせで含む有機化合物であってもよい。それらは、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-フェノキシエタノールなどである。

#### 【0016】

また、本発明の導電性高分子の製造方法において電解液に溶媒として含まれるハロゲン化炭化水素は、炭化水素中の水素が少なくとも1つ以上ハロゲン原子に置換されたもので、電解重合条件で液体として安定に存在することができるもの

であれば、特に限定されるものではない。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタンを挙げることができる。前記ハロゲン化炭化水素は、1種類のみを前記電解液中の溶媒として用いることもできるが、2種以上併用することもできる。また、前記ハロゲン化炭化水素は、上記の有機化合物との混合して用いてもよく、該有機溶媒との混合溶媒を前記電解液中の溶媒として用いることもできる。

#### 【0017】

(導電性高分子単量体)

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液に含まれる導電性高分子の単量体としては、電解重合による酸化により高分子化して導電性を示す化合物であれば特に限定されるものではなく、例えばピロール、チオフェン、イソチアナフテン等の複素五員環式化合物及びそのアルキル基、オキシアルキル基等の誘導体が挙げられる。その中でもピロール、チオフェン等の複素五員環式化合物及びその誘導体が好ましく、特にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるために好ましい。また、上記モノマーは2種以上併用することができる。

#### 【0018】

(その他の添加剤)

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液中に導電性高分子の単量体を含むものであり、さらにポリエチレングリコールやポリアクリルアミドなどの公知のその他の添加剤を含むこともできる。

#### 【0019】

(成形品)

また、本発明は、上記の製造方法により得られた導電性高分子を所望の形状とした、導電性高分子成形品でもある。つまり、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法で

あって、前記電解重合法が、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品である。前記導電性樹脂成形品は、その形状が特に限定されるものではなく、膜状、管状、筒状、角柱及び繊維状等の形状であってもよいが、前記導電性高分子が電解重合時に作用電極に析出することから、膜状であることが好ましい。また、前記成形品が膜状である場合には、本発明の上記の製造方法の導電性高分子により得られた膜状体であってもよい。前記膜状体は、上述の製造方法により得られた導電性高分子が公知の方法により対象となる物品の表面を被覆する形態で形成されても良い。

#### 【0020】

##### (積層体)

本発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であり、前記導電性高分子層に上記の導電性高分子を含む積層体でもある。つまり、本発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層に、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を含む積層体である。積層体に前記導電性高分子層と前記固体電解質層を含むことにより、前記固体電解質層中の電解質が前記導電性高分子層に供給されることにより、電解伸縮時に大きな1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を発現することができ、しかも大きな発生力を得ることができる。前記積層体中の前記導電性高分子

層と固体電解質層とは、直接接していることが好ましいが、前記固体電解質中の電解質を前記導電性高分子に移動させることができるのであれば、他の層を間に介していても良い。

#### 【0021】

前記固体電解質は、前記固体電解質は、特に限定されるものではないが、積層体の変位をすることでアクチュエータとして大きな駆動することによりイオン交換樹脂であることが好ましい。前記イオン交換樹脂としては、公知のイオン交換樹脂を使用することが可能であり、例えば、商品名「N a f i o n」（パーフルオロスルホン酸樹脂、D u P o n t 社製））を使用することができる。

#### 【0022】

（用途）

本発明の製造方法により得られた導電性高分子は、伸縮率が大きく、しかも発生力が大きいために、マイクロマシンや人工筋肉などのアクチュエータに好適に使用することができる。さらに、本発明の導電性高分子は、従来の導電性高分子に比べて発生力の最大値が大きいために、前記導電性高分子を用いたアクチュエータのサイズを小型化しても従来の導電性高分子を用いたアクチュエータと同等の発生力を得ることができるので、マイクロマシンやマイクロサージェリー技術におけるピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップなどの医療器具に特に有用である。また、検査や補修等を行う各種センサー若しくは補修用工具など、健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置などの工業用機器、金魚などの水中モビル、または動く釣り餌や推進ヒレなどのホビー用品などの水中で用いられる物品についても、本発明の導電性高分子成形品及び積層体を好適に使用することができる。

#### 【0023】

つまり、本発明の導電性高分子成形品及び積層体をマイクロマシンや上記の医療器具に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフ

フッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いたマイクロマシン及びピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップを含む医療器具とすることができる。

#### 【0 0 2 4】

本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の人工筋肉、ロボットアームや義手に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた人工筋肉、ロボットアーム及び義手とすることができる。

#### 【0 0 2 5】

また、本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記のセンサーや補修用工具に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた検査や補修を含むセンサー及び補修用工具とすることができる。

#### 【0 0 2 6】

本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の工業用機器に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により

製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置を含む工業用機器とすることができる。

#### 【0027】

また、本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の水中で用いられる物品に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法。により得られた導電性樹脂を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性樹脂層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた水中モデル、または動く釣り餌や推進ヒレを含むホビー用品を含む水中で用いられる物品とすることができる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明は以下に限定されるものではない。

#### 【0029】

##### (実施例1)

表1に記載されたモノマー及びドーパントイオンの塩を表1に記載の溶媒に公知の攪拌方法により溶解し、モノマーであるピロールの濃度を0.25mol/lとして、かつドーパント塩を表1の濃度として含む電解液を調製した。この電解液に作用電極として表1に記載の金属種である金属電極を用い、対向電極として

Pt電極を用いて、表1に記載の重合電流密度の定電流法により電解重合を行い、表1に記載の導電率及び膜厚を有する実施例1の膜状の導電性高分子成形品を得た。

**【0030】**

(実施例2～17)

表1、2及び4の電解重合条件で行ったこと以外は実施例1と同様の方法により、各実施例の膜状の導電性高分子成形品を得た。

**【0031】**

(比較例1～12)

表3及び4の電解重合条件で行い、電極にITOガラス電極を用いたこと以外は実施例1と同様の方法により、比較例1～12の膜状の導電性高分子成形品を得た。

**【0032】**

【表1】

実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8
電解重合条件	ドーパント塩A (mol/l)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ドーパント塩B (mol/l)	0.5						
	電極の金属種	Ni	Ni	Ti	Pt	Ni	Ni	Ti
	溶媒	PC	MeB	MeB	MeB	BuB	DME	DME
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
膜物性	導電率 (S/cm)	54	19	112	87	30	22	124
	膜厚 (μm)	44	37	18	32	8	13	31
	伸縮率 (%)	3	5	5	5	5	3	5
電解伸縮	発生力 (MPa)	4.5	3.9	10.5	8.7	15.6	4.7	6.1
	対応する比較例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 3	比較例 4	比較例 6	比較例 5
	発生力比	4.5	3.3	3.1	2.6	4.1	3.6	6.8



【0033】

【表2】

		実施例				
		9	10	11	12	13
電解重 合条件	ドーバント塩A (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ドーバント塩B (mol/l)					
	電極の金属種	Ni	Ti	Ni	Ni	Ni
	溶媒	EtPh	EtPh	DCM	MMP	MeSa
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
膜物性	導電率 (S/cm)	27	21	108	50	29
	膜厚 (μm)	18	38	5	30	57
	伸縮率 (%)	5	5	5	5	5
電解 伸縮	発生力 (MPa)	5.3	5.2	3.2	6.3	8.2
	対応する比較例	比較例 7	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
	発生力比	2.1	2.1	2.7	10.5	2.8

【0034】

【表3】

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
電解重 合条件	ドーパント塩A (mol/l)	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ドーパント塩B (mol/l)		0.5								
	非金属電極の種類	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス	ITO ガラス
	溶媒	PC	PC	MeB	BuB	DME	DME	EtPh	DCM	MMP	MeSa
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
膜物性	導電率 (S/cm)	32	16	53	65	40	40	35	3	55	8
	膜厚 (μm)	51	37	24	23	34	34	44	24	28	18
電解 伸縮	伸縮率 (%)	3	5	5	5	5	3	5	5	5	5
	発生力 (MPa)	1.0	1.2	3.4	3.8	0.9	1.4	2.5	1.2	0.6	2.9

【 0 0 3 5 】

【表 4】

		実施例					比較例	
		14	15	16	17		11	12
電解重合条件	ドーパント塩 A (mol/l)	0.5	0.5	0.5				
	ドーパント塩 B (mol/l)				0.5			
	ドーパント塩 B (mol/l)						0.5	
	ドーパント塩 B (mol/l)							0.5
	電極の金属種	Ni	Ti	Ti	Ti			
膜物性	非金属電極の種類						ITO	ITO
	溶媒	MeB	MeB	DME	MeB		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
	重合電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2		1	1
	導電率 (S/cm)	112	87	124	113		22	42
	膜厚 (μm)	18	32	31	31		38	36
電解伸縮	発生力 (MPa)	17.7	18.4	14.2	13.4		0.7	3.5

## 【0036】

なお、表1～4において、ドーパント塩の種類及び溶媒欄の略号は以下のとおりである。

ドーパント塩A: TBABF<sub>4</sub> (テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩B: TBACF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩C: ベンゼンスルホン酸ナトリウム

ドーパント塩D: p-トルエンスルホン酸ナトリウム

PC: プロピレンカーボネート

DME: ジメトキシエタン

MeB: 安息香酸メチル

BuB: 安息香酸ブチル

EtPh: フタル酸ジエチル

DCM: ジクロロメタン

MMP: 3-メトキシプロピオン酸メチル

MeSa: サリチル酸メチル

## 【0037】

(評価)

〔発生力〕

実施例1～17並びに比較例1～12で得られた膜状の導電性高分子成形品を長さ15mm、幅2mmの動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、導電性高分子成形品それぞれの端部に重りを吊るし、それぞれの他の端部を動作電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位(−0.9～+0.7V v. s. Ag/Ag<sup>+</sup>)を1サイクル印加して変位量(変位した長さ)を測定した。動作電極が1サイクルの印加(1酸化還元サイクル)で収縮をすることにより得られた変位の差を、動作電極の元の長さで割ることにより、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を求め、表1～4に記載した伸縮率となる時の重りの重さを発生力とした。なお、動作電解液は、ヘキサフルオロリン酸ナトリウムの15wt%の水溶液を用いた。その結果を表1～4に示す。なお、上記重りの重量を変

えることにより、負荷重量に対する伸縮率を測定し、その測定値を単位断面積当りに換算することにより、発生力を測定した。

#### 【0038】

〔非金属電極使用時との比〕

実施例1～13において、電極として非金属電極であるITOガラス電極を使用したこと以外は同様の電解重合条件で製造した導電性高分子成形品に対応する比較例について、同じ伸縮率を示す際の発生力比（〔実施例の発生力〕／〔比較例の発生力〕）を算出した。結果を表1～2に示す。

#### 【0039】

（結果）

実施例1～13の導電性高分子成形品は、従来の導電性高分子を用いたアクチュエータでは得られなかった1酸化還元サイクル当たりの収縮である3～5%の伸縮率を示し、しかも発生力は、3.9～15.6MPaという大きな値を示し、伸縮率と発生力とのバランスに優れた導電性高分子成形品であった。しかも、実施例1～13の導電性高分子成形品は、金属電極を用いているために、非金属電極を用いた対応する実施例に比べて2.0～10.5倍という優れた発生力の向上が認められた。さらに、実施例14～17については、13.4～18.4MPaという優れた最大発生力を得ることができたが、比較例11および12については、それぞれの発生力0.7MPa及び3.5MPaが最大発生力であった。なお、最大発生力とは、重りの重量を変化させながら伸縮率を測定し、収縮する範囲内で膜状の導電性高分子成形品が重りの重みで切断される直前の発生力という。なお、上記実施例及び比較例において、重りを重力方向に負荷させた状態での伸縮を測定したために、伸縮率として導電性高分子成形品の収縮する割合（収縮率）を測定し、伸縮率とした。

#### 【0040】

#### 【発明の効果】

本発明の導電性高分子の製造方法を用いることにより得られた導電性高分子成形品は、従来の伸縮性を有する導電性高分子成形品に比べて、優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を電解伸縮時に発現し、しかも優れた発生力が得られる

。この得られた発生力は、非金属電極を用いて電解重合することにより得られた導電性高分子に比べて、2倍以上の優れた発生力を示す。そのために、マイクロマシン、人工筋肉などのアクチュエータ等の用途として好適である。さらには、本発明の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品は、機械的強度が強いためにマイクロマシンとして好適である。


**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 本発明の目的は、伸縮率がより大きく、しかも発生力がより大きいこととアクチュエータを提供することが可能な導電性高分子を提供することである。

**【解決手段】** 電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む電解液を用い、導電性高分子が形成される作用電極として金属電極を用いる電解重合方法であることを特徴とする導電性高分子の製造方法。

**【選択図】** なし





特願 2002-289365

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[302014860]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2002年 3月 6日  
新規登録  
大阪府池田市宇保町5番16-608号  
イーメックス株式会社